

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145962

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08F222/40
C08F232/00
C08K 5/00
C08L 45/00
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-349459

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.2000

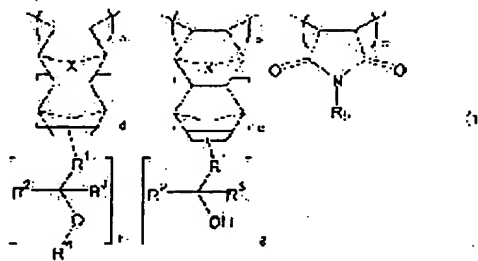
(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
WATANABE ATSUSHI
HARADA YUJI
KAWAI YOSHIO
SASAKO MASARU
ENDO MASATAKA
KISHIMURA SHINJI
OTANI MITSUTAKA
MIYAZAWA SATORU
TSUTSUMI KENTARO
MAEDA KAZUHIKO

(54) POLYMER, RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material used for a method for forming a pattern, inducing high energy line and excellent in sensitivity, resolution and plasma etching resistance at ≤ 180 nm, especially ≤ 160 nm of wavelength.

SOLUTION: This polymer is characterized by including recurring units represented by the general formula (1) (wherein, R¹ is single bond or an alkylene group; R² and R³ are each H atom, F atom, an alkyl group or fluorinated alkyl group; both or either of R² and R³ contain one or more F atoms; R⁴ is an acid labile group; R⁵ is H atom or an alkyl group and may contain a hetero atom such as O, N or S; and X is a methylene group, ethylene group, O atom or S atom).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USP 10,

(43)公關日 平成14年5月22日(2002.5.22)

試料記号	P I	予-ポ-ト (参考)
(51)IntCl ¹		
C 08 F 222/40	C 08 F 222/40	2H025
222/00	232/00	4J002
C 08 K 5/00	C 08 K 5/00	4J100
C 08 L 45/00	C 08 L 45/00	
G 03 F 7/039	G 03 F 7/039	
601	601	
審査請求	未請求	最終頁に続く
	請求項の数 7	OL (全 27 頁)

(21) 出願番号	特配2000-349459 (P2000-349459)	(71) 出願人	000002060	信越化学工業株式会社
(22) 出願日	平成12年11月16日 (2000.11.16)	(71) 出願人	000005321	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(71) 出願人	000002200	松下電器産業株式会社
		(71) 出願人	000002200	大阪府門真市大字門真1005番地
				セントラル硝子株式会社
				山口県宇部市大字神宇部523番地
		(74) 代理人	100079304	弁護士 小島 隆司 (外2名)

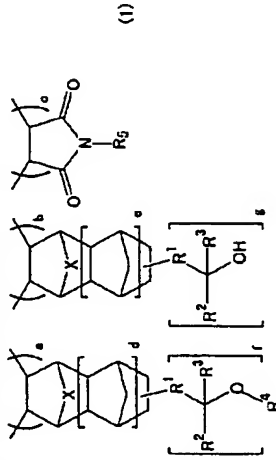
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 下記一般式(1)で示される繰り返し単*【化1】

7
7
7
7
7



(式中、R¹は単結合又はアルキレン基、R²、R³は水素原子、フッ素原子、アルキル基、又はフッ素化された炭素原子、R⁴、R⁵の両方又はどちらか一方に1個又は2個のアルキル基、R⁶、R⁷の両方又はどちらか一方に1個又は2個の水素原子を含む、R⁸は線不安定基である、R⁹は水素原子、又はアルキル基であり、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい、Xはメチレン基、

【効果】 本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、180 nm以下、特に160 nm以下の波長における感度、解像性及びプラズマエッチング耐性に優れている。

エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。))

【効果】 本発明のバターン形成方法に用いられるレジスト材料は、高エネルギー線に反応し、180 nm以下、特に160 nm以下の波長における感度、解像性及びプラズマエッチング耐性に優れている。

そのヘテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、

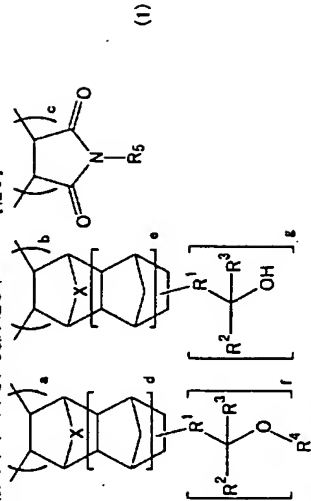
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単*

*位を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化1】



(式中、R'は単結合又は炭素数1~4のアルキレン方法に関する。

[0002]

アルキル基、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基であり、 R^2 、 R^3 の両方又はどちらか一方に1個以上のフッ素原子を含む。 R^4 は安定な基であり、 $0 < \frac{1}{4}(a+b+c) < 0.6$ 、 $0 \leq b/(a+b+c) < 0.4$ 、 $0 \leq c/(a+b+c) \leq 0.7$ である。 d と e は0又は1、 f と g は1又は2である。 R^6 は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基であり、鹼基、置換、置換などのアミノアロキシル基を含んでいてもよい。 X はメチレン基、エチレン基、炭素原子又は酸素原子である。）

【請求項 2】 請求項 1 記載の高分子化合物を含むこと
特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、
(B) 有機溶剤、(C) 酸素発生剤を含有することを特徴

・する化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】更に、塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】更に、溶解向上剤を含有する請求項3、又は5記載のレジスト材料

【請求項7】 (1) 請求項2乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)

以下で加熱処理後、フォトマスクを介して波長100 nm以上180 nm以下又は1 nm以上30 nm以下の高

ニ、ネルギ一線もしくは電子線で露光する工程と、(3)工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベーズポリマーとして有用な高分子化合物並びにこの高分子化合物を含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

$$0.4 \leq c/(a+b+c) \leq 0.7$$

*請求項6：更に、溶解向上剤を含む請求項3、4又は5記載のレジスト材料

請求項7：

(1) 請求項2乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソを介して波長100nm以上180nm

請求項 2：請求項 1 記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

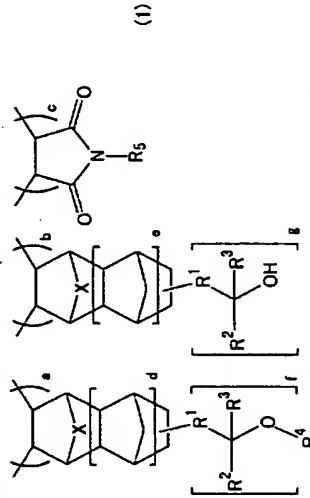
熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0017】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含有する。

のレジスト材料

【化3】

配線のレジスト材料



【0019】ここで、R¹は単結合又はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の鎖長1～4のアルキル基、R²、R³は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の鎖長1～4のアルキル基、又はこれらアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換された炭素1～4のフルオロアルキル基であり、例えば、ジフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,2,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基などであるが、R²とR³の両方又はいずれか一方に1個以上のフッ素原子を含有し、R⁴は酸不安定基であり、その具体例は後述する。

[O₂O₂] R'は水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ヘキシルブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシルシクロペンチル基、オクタチル基、デシル基等の炭素数1~10の直鎖状、分岐などのへテロ原子を含むものであり、R'は水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基等である。

フルオロメチル基であり、Xはメチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

【0021】また、上記式(1)において、 a, b, c は、 $0 \leq a / (a + b + c) < 0.6$ 、好ましくは0.

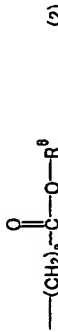
$$2 \leq a/(a+b+c) \leq 0.5, 0 \leq b/(a+b+c) \leq 0.4, b \neq 1 \leq 1 \leq 0 \leq b/(a+b+c) \leq$$
$$0.3, 0.2 \leq c / (a + b + c) \leq 0.7, \text{ 好まし}$$

【0022】R'で示される酸不安定基としては、種々

基、下記式(4)で示される炭素数4~40の三級アル

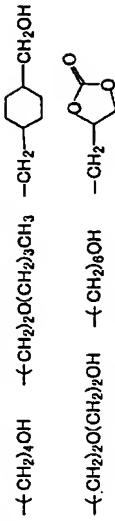
4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

[0023]
[114]



【0024】式(2)において、 R^* は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル

基がそれぞれ図解1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のキシルアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的に



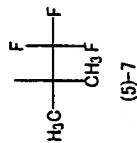
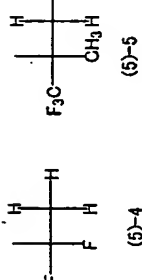
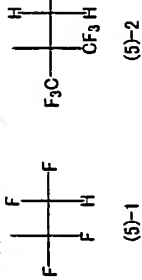
【0027】 R^1 と R^4 、 R^1 と R^4 、 R^4 と R^5 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^1 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

[illegible]

15

のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R^{o1}、R^{o2}、R^{o3}、R^{o4}の少なくとも一つはフッ素原子を含む。

【0042】ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ベンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、デシル基、ドデシル基等が例示でき、特に炭素数1~12、とりわけ1~10のもの好ましい。フッ素化されたアルキル基として

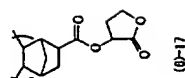
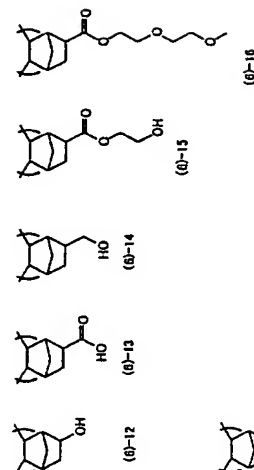
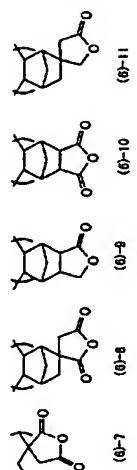
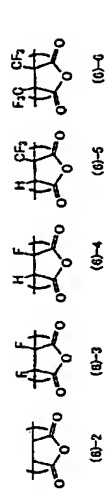
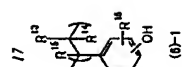


【0045】本発明フッ素アルコール含有シクロオレフィン/マレインミド共重合ポリマーは、シクロオレフィンモノマー側鎖に酸脱離性置換基を含有するが、密着性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を含んでもよい。密着性向上のためのモノマーとは、フェノール、酸阻水

物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコール、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、クトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記式(6)~(51)のようなものが挙げられる。

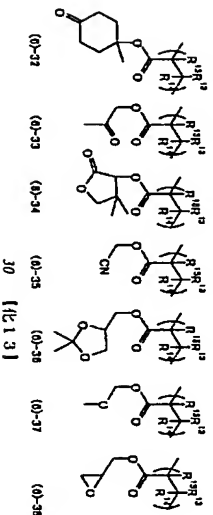
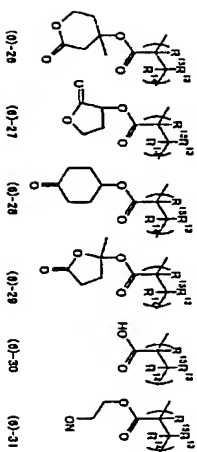
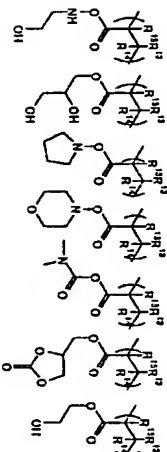
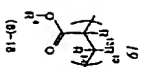
【0046】
【化11】

18

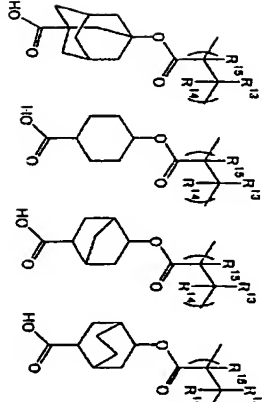
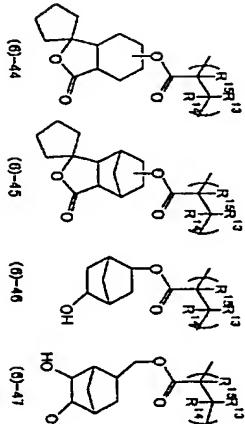
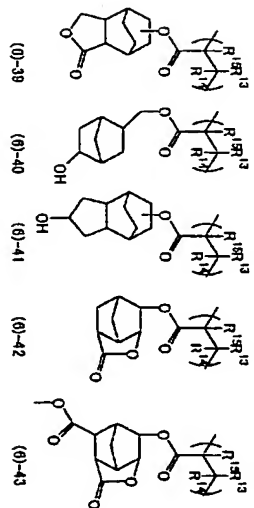


【0047】

【化12】



[0048]



【0049】式中 R^{14} は前述の通りの酸不安定基、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はアソキ化されたアルキル基である。

【0050】ここで、上記酸安定性を向上させるための置換基を含むモノマー、ポリエチレンジグリセリンを向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位等、式(1)以外の単位の含有割合は、0~30モル%、特に0~20モル%とすることができ、式(1)の単位は70~100モル%、特に80~100モル%とすることが好ましい。

【0051】また、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は2,000~200,000、特に3,000~100,000とすることが好ましい。

【0052】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記単位を与える重合性モノマー類と溶媒を混合し、酸触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(あるいは30

300 mL のフラスコにビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (tert プチル) を 10 g、N-メチルマレイミドを 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 時間反転させた。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純薬製 V-65 を 1.0 g 加え、60℃で昇温後、15 時間反転させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 10.2 g を得た。得られた重合体の ¹H-NMR、¹³C-NMR、GPC の測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー 2 : N-メチルマレイミド = 50 : 50
1-エトキシエチル置換率 80 %
重量平均分子量 (Mw) = 9,300
分子分布 (Mw/Mn) = 1.85
[0.110] [比較成例 1] ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (tert プチル) / N-メチルマレイミド (50/50) の共重合 (ポリマー 6)
重量平均分子量 (Mw) = 7,300
分子分布 (Mw/Mn) = 1.85
[0.111]
[化 17]

分子分布 (Mw/Mn) = 1.58
[0.104] [成例 8] モノマー 6 / モノマー 5 / N-メチルマレイミド (40/10/50) の共重合 (ポリマー 4)
300 mL のフラスコにモノマー 6 を 12.0 g、モノマー 5 を 2.3 g、N-メチルマレイミドを 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純薬製 V-65 を 1.0 g 加え、60℃で昇温後、15 時間反転させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.6 g を得た。

共重合組成比

モノマー 6 : モノマー 5 : N-メチルマレイミド = 3 : 10 : 51
重量平均分子量 (Mw) = 8,100
分子分布 (Mw/Mn) = 1.66
[0.106] [成例 9] モノマー 3 / N-メチルマレイミド (50/50) の共重合 (ポリマー 5)
300 mL のフラスコにモノマー 3 を 14.2 g、N-メチルマレイミドを 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアノビスジメチルハロニトリルを 1.0 g 加え、60℃で昇温後、15 時間反転させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.6 g を得た。

共重合組成比

モノマー 3 : モノマー 2 : N-メチルマレイミド = 4 : 19 : 50
重量平均分子量 (Mw) = 8,400
分子分布 (Mw/Mn) = 1.65
[0.102] [成例 7] モノマー 4 / モノマー 5 / N-メチルマレイミド (30/20/50) の共重合 (ポリマー 3)
300 mL のフラスコにモノマー 4 を 9.8 g、モノマー 5 を 4.5 g、N-メチルマレイミドを 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純薬製 V-65 を 1.0 g 加え、60℃で昇温後、15 時間反転させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.2 g を得た。

共重合組成比

モノマー 3 : N-メチルマレイミド = 50 : 50
重量平均分子量 (Mw) = 9,500
分子分布 (Mw/Mn) = 1.98
[0.108] [成例 10] モノマー 2 / N-メチルマレイミド (50/50) の共重合 (ポリマー 2)
300 mL のフラスコにモノマー 2 を 17.8 g、N-メチルマレイミドを 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアノビスジメチルハロニトリルを 1.0 g 加え、60℃で昇温後、15 時間反転させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.6 g を得た。

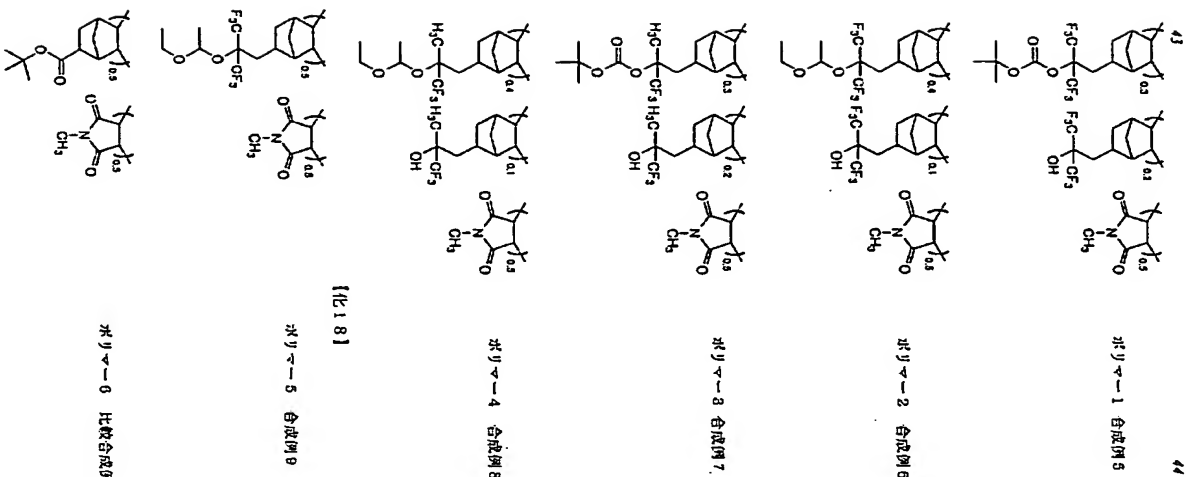
共重合組成比

モノマー 4 : モノマー 5 : N-メチルマレイミド = 3 : 19 : 51
重量平均分子量 (Mw) = 8,300
[0.103] 得られた重合体の ¹H-NMR、¹³C-NMR、GPC の測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー 4 : モノマー 5 : N-メチルマレイミド = 3 : 19 : 51
重量平均分子量 (Mw) = 8,300

(23)



【0113】次に、上記ポリマーを下記のようにして評価した。

ポリマー透過率測定：上記合成例で得られたポリマー1をプロピレンリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 10gに十分に溶解させ、0.2μm 50ミクロン上に作成した、真空紫外光透過計 (日本分光製、V

(24)

UV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。*【0115】

	透過率 248nm(%)	透過率 193nm(%)	透過率 157nm(%)
ポリマー1	87	86	43
ポリマー2	88	69	48
ポリマー3	87	70	38
ポリマー4	86	68	43
ポリマー5	88	69	38
ポリマー6 (比較例)	86	20	16

【0116】また、上記ポリマー溶液をS1基板にスピンコートし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークして膜厚300nmのポリマー膜を作成した。ポリマー膜を作成したウエハーを、下記の方法で評価した。

ドライエッチング特性 (CH₄/C₂F₄系ガスでのエッチング速度)

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差、エッチング後の表面の凹凸をAFMで測定した。結果を表2に示す。エッチング条件は下記に示す通りで※

	CH ₄ /C ₂ F ₄ 系ガス流量 (sccm)	エッチング後の表面粗さ (nm)
ポリマー1	92	6.3
ポリマー2	93	4.8
ポリマー3	91	3.8
ポリマー4	93	4.6
ポリマー5	90	4.6
ポリマー6 (比較例)	88	4.2

【0118】以下、上記ポリマーをベース樹脂として用いた化学増幅レジスト材料の断面図を示す。

【実施例、比較例】

レジスト膜厚特性：ポリマー1～5、比較例として重量平均分子量 (Mw) = 7,300、分子量分布 (Mw/Mn) = 1.85のポリマー6、酸発生剤 (PAG1, 2)、塩基性化合物、添加剤を表2に示す組成で、フッ素系界面活性剤FC-430 (住友スリーエム (株) 製) を100ppm含有したプロピレンリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に十分に溶解させ、0.1μmのPTFEノズルで塗布してレジスト膜を作成した。

【0119】得られたレジスト膜を、ヘキサメチルジシラン (HMDS) のベンゾグライムを90℃で60秒間行ったシリコンウエハー上に塗布して、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。

【0120】F1エキシマレーザー露光装置、VUVES (リソテックジャパン社製) にてオーゾゾルで露光して、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のデトラマダリンモノメチルヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と現像特性を求め、膜厚が0になるときの露光量 (E1h) と傾き (γ値) を求めた。結果を表3に示す。

【0121】

【表3】

(27)

特開2002-145962

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ 識別記号

H01L 21/027

F I
H01L 21/30 502R 7-73-1' (参考)

(72) 発明者 島山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

(72) 発明者 宮澤 寛

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

(72) 発明者 渡辺 博

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 堤 憲太郎

ルネサス株式会社化学研究所内

(72) 発明者 新沼 中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ルネサス株式会社化学研究所内

(72) 発明者 前田 一彦

東京都千代田区柳川町3丁目7番地1

(72) 発明者 河合 義夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

Fターム(参考) 2H025 A009 A016 A004 A003 BE00

(72) 発明者 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

BE07 BE10 BF11 BG00 CM45

(72) 発明者 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

CC20 FA17

(72) 発明者 大塚 隆

大阪府高槻市幸町1番1号

AK02 BH021 BK001 EB007 EB066

(72) 発明者 遠藤 政孝

大阪府高槻市幸町1番1号

EB116 EC036 ED026 ED038

(72) 発明者 岸村 眞治

大阪府高槻市幸町1番1号

EE036 EHC06 EH046 EJC08

(72) 発明者 大谷 寛孝

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ルネサス株式会社化学研究所内

EJC06 EMD29 EM139 ED017

(72) 発明者 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ルネサス株式会社化学研究所内

EM007 EV237 EV247 EV297

FD207 FD208 FD310 GP03

AK100 AR090 AR09R AR110 AR11R

AR36P BA02R BA030 BA15R

BA22R BB180 BB18R BC03R

BC04R BC08R BC09R BC12R

BC22R BC23R BC53R CM04

CM05 JA38